

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 223 994** <sup>(13)</sup> **C2**(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 09 D 5/03, 127/18, C 08 J 3/12**RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001129299/04 ,  
30.03.2000

(24) Effective date for property rights: 30.03.2000

(30) Priority: 31.03.1999 US 60/127,112  
17.09.1999 US 60/154,742

(43) Application published: 20.06.2003

(46) Date of publication: 20.02.2004

(65) Commencement of national phase: 31.10.2001

(86) PCT application:  
US 00/08361 (30.03.2000)

(87) PCT publication:  
WO 00/58389 (05.10.2000)

(98) Mail address:  
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25,  
str.3, OOO "Juridicheskaja firma  
Gorodisskij i Partnery", pat.pov.  
N.G.Lebedevoj

(72) Inventor: FELIKS Vinchi Martinez (US),  
KhUSMANN Piter L. (US)(73) Proprietor:  
E.I.DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI  
(US)(74) Representative:  
Lebedeva Natal'ja Georgievna**(54) PULVERIZABLE POWDER OF NON-FIBRILLATED FLUOROPOLYMER**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials. SUBSTANCE: Invention relates to pulverizable powder containing brittle granules of agglomerated primary particles of non-fibrillated fluoropolymer and optionally at least one other component, where powder has volume density at least 20 g/100 cu.cm and average particle size 5 to 100 microm. Pulverizable powder is preferably free of water-immiscible liquid, especially halogenated hydrocarbon liquid. Other components, along with other, inorganic fillers, dyes, high temperature-resistant polymeric binders. In another embodiment of invention, pulverizable powder contains brittle granules of agglomerated primary

particles of a first nonfibrillated fluoropolymer and at least one other non-fibrillated component. Invention also related to a method for preparation of pulverizable powder by spray drying of liquid dispersion. In a preferably embodiment, spray drying-assisted drying of agglomerated primary particles is followed by compaction of agglomerated granules. This operation can be carried out mechanically or by interaction of granules with hot gas to form fluidized bed. To achieve desired volume density and particle size, disintegration and heat treatment operation can optionally be performed. EFFECT: expanded application possibilities.37 cl, 9 tbl, 15 ex

RU 2 223 994 C2

RU 2 223 994 C2



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ  
ЗНАКАМ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 223 994** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 09 D 5/03, 127/18, C 08 J 3/12**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2001129299/04 , 30.03.2000  
(24) Дата начала действия патента: 30.03.2000  
(30) Приоритет: 31.03.1999 US 60/127,112  
17.09.1999 US 60/154,742  
(43) Дата публикации заявки: 20.06.2003  
(46) Дата публикации: 20.02.2004  
(56) Ссылки: RU 2050379 C1, 20.12.1995, US  
3265679 A, 09.08.1966, EP 0896017 A,  
10.02.1999, SU 506607 A, 01.07.1976.  
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 31.10.2001  
(86) Заявка РСТ:  
US 00/08361 (30.03.2000)  
(87) Публикация РСТ:  
WO 00/58389 (05.10.2000)  
(98) Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Б. Славская, 25,  
стр.3, ООО "Юридическая фирма  
Городисский и Партнеры", пат.пов.  
Н.Г.Лебедевой

(72) Изобретатель: ФЕЛИКС Винчи Мартинез  
(US),  
ХУСМАНН Питер Л. (US)  
(73) Патентообладатель:  
Е.И.ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД КОМПАНИ  
(US)  
(74) Патентный поверенный:  
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) **РАСПЫЛЯЕМЫЙ ПОРОШОК НЕФИБРИЛЛИРУЕМОГО ФТОРПОЛИМЕРА**

(57) Изобретение относится к распыляемому порошку, содержащему ломкие гранулы агломерированных первичных частиц нефибриллируемого фторполимера и необязательно, по крайней мере, одного другого компонента, где порошок имеет объемную плотность, по крайней мере, 20 г/100 см<sup>3</sup> и средний размер частиц от 5 до 100 мкм. Распыляемый порошок предпочтительно свободен от не смешивающейся с водой жидкости, предпочтительно галоидоуглеводородной жидкости. Другими компонентами являются, среди прочих, неорганические наполнители, красители, устойчивые к высоким температурам полимерные связующие агенты. В другом варианте данное изобретение относится к распыляемому порошку, содержащему ломкие гранулы

агломерированных первичных частиц первого нефибриллируемого фторполимера и, по крайней мере, одного другого нефибриллируемого компонента. Изобретение также относится к способу получения распыляемого порошка сухой распылением жидкой дисперсии. В предпочтительном варианте способ включает уплотнение гранул агломерированных первичных частиц, полученных сухой распылением. Уплотнение может осуществляться механически сжатием или взаимодействием гранул с нагретым газом с образованием псевдооживленного слоя. Необязательные стадии измельчения и термической обработки могут быть использованы для достижения желаемой объемной плотности и размера частиц для конкретного применения. 10 с. и 27 з.п. ф-лы, 9 табл.

RU  
2  
2  
2  
3  
9  
9  
4  
C  
2

RU  
2  
2  
2  
3  
9  
9  
4  
C  
2

Область техники

Данное изобретение относится к нефибриллируемым фторполимерам, более конкретно к их распыляемым порошкам.

Уровень техники

Фторполимерные смолы, имеющие такие свойства, как хорошая химическая стойкость, превосходная выдержка, хорошая теплоустойчивость и электроизоляция, желательны во многих областях применения. Было обнаружено, что фторполимерные порошки, которые являются вязкотекучими, могут использоваться в покрытиях для предметов, использующихся для приготовления пищи, таких как сковороды, кастрюли, рисоварки, грили, и предметов, используемых для выпечки, а также для множества других промышленных изделий, таких как валки в плавильных печах или ленты для копировальных аппаратов и принтеров и химические реакторы. Одним из преимуществ нанесения порошковых покрытий вместо жидких покрытий является отсутствие летучих органических растворителей, которые могут влиять на окружающую среду, и требуют применения дорогих методов очистки.

В патенте Канады 1248292 (Buckmaster et al.) описан обычный способ получения сухого порошка, в котором водную полимеризационную дисперсию фторполимера химически обрабатывают галенообразующим агентом при перемешивании и затем обрабатывают не смешивающейся с водой органической жидкостью (обычно галоидоуглеводородом). Такая обработка дает первичные частицы фторполимера, обычно со средним размером частиц от 0,1 до 0,5 мкм, которые коагулируются (агломерируются) в гранулы, обычно имеющие средний размер частиц от 200 до 3000 мкм, во время продолжительного перемешивания. Представленный способ широко известен как "коагуляция с помощью растворителя". Для того чтобы гранулы получались практически неломкими, их отверждают при нагревании при температурах, близких к температуре плавления фторполимера.

Хотя полученные гранулы прекрасно подходят для использования в таких процессах, как ротационное литье и ротационная облицовка, они менее полезны для нанесения покрытий. Гранулы слишком большие для того, чтобы создавать равномерные покрытия. Для того чтобы их можно было использовать, гранулы измельчают до меньших размеров, что увеличивает их стоимость и приводит к фибриллированию отвержденных при нагревании гранул и, следовательно, к закупориванию распыляющего оборудования, используемого для нанесения покрытий. Измельчение не отвержденных нагреванием гранул дает слишком мелкие частицы (частицы менее 1 мкм), которые имеют неудовлетворительные характеристики управляемости и покрытия.

Другой способ получения фторполимерного порошка описан в патенте США 3953412 (Saito). В данной ссылке описано, что водную дисперсию тетрафторэтиленового полимера распыляют в газ при температуре выше температуры плавления тетрафторэтиленового полимера, в результате чего диспергированные твердые вещества слипаются и спекаются с

получением спеченного микропорошка со средним размером частиц 100 мкм или менее. Спеченные сферические частицы в изобретении Saito описаны как подходящие для использования в качестве смазочных средств и для формования. Полученные практически сферические частицы подходят для обработки центробежным формованием или литьем. Но из-за того, что полученные частицы были спечены (то есть отверждены при нагревании при температурах, близких к температуре плавления полимера), довольно трудной является дальнейшая подгонка размера частиц, например измельчением, для получения частиц, используемых для распыления, так как частицы являются практически неломкими.

Были предприняты попытки получить покрытия на основе смешанного фторполимерного порошка с множеством компонентов, таких как фторполимер, смешанный с полимерным связующим веществом, описанный в патенте США 5093403 (Rau et al.). В '403 параметры частиц компонентов композиции определены способностью к измельчению или размалыванию и ограничены однородностью композиции покрытий, полученных из смеси. Такие смеси также демонстрируют расслоение при перевозке, обработке и восстановлении использованного порошка. При использовании порошковой смеси для электростатического распыления компоненты смеси имеют тенденцию к расслаиванию. Расслаивание может дать неоднородную порошковую композицию для покрытия при распылении порошка на основу. Другая заметная проблема покрытия, полученного электростатическим распылением, связана с распыляемым порошком, не прилипшим к целевой основе, и известным как "туман". Расслоение в "тумане" мешает непосредственной рециркуляции в операции распыления.

Таким образом, остается потребность в однородной композиции распыляемого порошка нефибриллируемого фторполимера, необязательно смешанной с другими компонентами, которая может быть получена при отсутствии стадии обработки с использованием галоидоуглеводородных растворителей и/или без необходимости спекания частиц.

Краткое описание изобретения

В первом варианте данное изобретение относится к распыляемому порошку, содержащему ломкие гранулы агломерированных первичных частиц нефибриллируемого фторполимера и, по крайней мере, одного компонента, где порошок имеет объемную плотность, по крайней мере, 20 г/100 см<sup>3</sup> и средний размер частиц от 5 до 100 мкм. Распыляемый порошок предпочтительно не содержит не смешивающуюся с водой жидкость и более предпочтительно не содержит галоидоуглеводородную жидкость. Другими включенными компонентами могут быть неорганические наполнители, красители, устойчивые к высокой температуре полимерные связующие агенты.

В другом варианте данное изобретение относится к распыляемому порошку, содержащему ломкие гранулы агломерированных первичных частиц первого нефибриллируемого фторполимера и, по крайней мере, одного другого

RU 2 223 994 C2

RU 2 223 994 C2

нефибриллируемого фторполимера.

Данное изобретение также относится к способу получения распыляемого порошка сухой распылением жидкой дисперсии первичных частиц нефибриллируемого фторполимера и, по крайней мере, одного другого компонента с получением ломких гранул. Дисперсия предпочтительно не содержит не смешивающуюся с водой жидкость и более предпочтительно не содержит галоидоуглеводородную жидкость. В предпочтительном варианте способ включает получения распыляемого порошка нефибриллируемого фторполимера и необязательно, по крайней мере, одного другого компонента, и уплотнение гранул агломерированных первичных частиц, полученных сухой распылением. Уплотнение может проводиться механическим уплотнением или взаимодействием гранул с нагретым газом с получением псевдооживленного слоя. Необязательные стадии измельчения и термической обработки могут быть использованы для достижения желаемой объемной плотности и размера частиц для определенного применения.

В другом варианте данное изобретение относится к распыляемому порошку нефибриллируемого фторполимера, содержащему однородную нерасплаиваемую смесь ломких гранул агломерированных первичных частиц фторполимера и, по крайней мере, одного другого компонента, где порошки могут обрабатываться в расплаве.

Объекты в соответствии с данным изобретением могут быть получены без спекания частиц или без использования галоидоуглеводородных растворителей.

Подробное описание изобретения

Распыляемый порошок в соответствии с данным изобретением получают сухой распылением жидкой дисперсии нефибриллируемого фторполимера и необязательно, по крайней мере, одного другого компонента, необязательно с последующим уплотнением полученных гранул агломерированных первичных частиц с получением ломких гранул фторполимера, которые имеют объемную плотность, по крайней мере,  $20 \text{ г/100 см}^3$  и средний размер частиц от 5 до 100 мкм.

Под термином "ломкие" подразумевается то, что размер частиц гранул может быть уменьшен (измельчение) без значительной деформации частиц, такой как образование фибрилл, вытянутых из измельченных гранул. Ломкие гранулы в соответствии с данным изобретением имеют неправильную форму частиц.

Для простоты в контексте данного изобретения гранулы иногда обозначены как порошок. Гранулы являются ломкими, так как температура, используемая на стадии сушки распылением, меньше температуры плавления фторполимера, предпочтительно на  $25^\circ\text{C}$  ниже температуры плавления. Если температура выше температуры плавления фторполимера, гранулы будут сплавляться или спекаться (то есть будут отверждаться при нагревании при температурах, близких к температуре плавления полимера), что затруднит дальнейшую подгонку размера частиц, например, измельчением для получения частиц для определенных видов распыления. Поэтому порошки в соответствии

с данным изобретением могут быть охарактеризованы как неспекаемые порошки. Спекание или сплавление, используемые в способах известного уровня техники, дают частицы, имеющие сферическую форму, в то время как гранулы в соответствии с данным изобретением имеют неправильную форму.

Стадия уплотнения, проводимая после стадии сушки распылением, способствует тому, что гранулы могут использоваться в качестве распыляемых порошков в определенных процессах распыления, таких как нанесение покрытия на лампы накаливания, в котором желательна использование только тонкоизмельченного фторполимерного покрытия, т.е. менее 50 мкм. Под "уплотнением" понимают увеличение объемной плотности полученных сухой распылением порошков. Для некоторых применений, таких как нанесение покрытия на лампы накаливания, уплотнение желательно для получения расплавленного тонкого, не имеющего пузырьков, непрерывного покрытия. В частности, на внешнюю поверхность ламп накаливания наносят тонкую пленку вязкотекучего фторполимера для защиты окружающей среды от осколков стекла, если лампа разобьется, что может произойти при использовании ламп нагревания для сохранения готовой пищи в горячем состоянии в посуде для подачи пищи. Фторполимерный порошок распыляют на внешнюю поверхность лампы с последующим нагреванием полученного порошкового покрытия, чтобы расплавить его с получением тонкого, непрерывного, прозрачного фторполимерного покрытия. В других областях применения, таких как использование распыляемых порошков в качестве грунтовочных покрытий или использование для нанесения покрытий на очень маленькие контейнеры или части, дальнейшее уплотнение после сушки распылением не является необходимым.

Таким образом, данное изобретение представляет преимущественный экономичный способ получения распыляемого порошка нефибриллируемого фторполимера без использования коагуляции с помощью растворителя, которая описана в патенте Канады 1248292, и без отверждения при нагревании при температурах, близких к температуре плавления полимера, и последующего измельчения отвержденных при нагревании гранул. Благодаря исключению стадии коагуляции с помощью растворителя исчезает необходимость использования желатинизирующего агента и не смешивающихся с водой жидкостей, включая галоидоуглеводороды, и, таким образом, также исчезает необходимость применения дорогих методик восстановления галоидоуглеводорода для защиты окружающей среды. Хотя может быть желательным незначительное измельчение порошка, полученного в соответствии с данным изобретением, например, для получения порошка со средним размером частиц от 5 до 50 мкм, оно является значительно менее сильным чем то, которое требуется для отвержденных при нагревании гранул, и проходит без образования излишне мелких частиц и без фибриллирования гранул, образующих порошок. Неожиданно, распыляемые покрытия из порошка дают улучшенную прозрачность, таким образом,

RU 2 222 399 4 C2

RU 2 222 399 4 C2

улучшая как внешний вид изделия с покрытием, такого как лампа накаливания, так и его функции свечения/нагрева. Распыляемые порошки в соответствии с данным изобретением также неожиданно обладают способностью образовывать покрытия большей толщины по сравнению с обычными распыляемыми порошками.

Продукт в соответствии с данным изобретением может быть описан как распыляемый порошок, содержащий ломкие гранулы агломерированных первичных частиц нефибриллируемого фторполимера и необязательно, по крайней мере, один другой компонент, где порошок имеет средний размер частиц от 5 до 100 мкм, предпочтительно от 10 до 80 мкм, и объемную плотность, по крайней мере, 20 г/100 см<sup>3</sup>, предпочтительно, по крайней мере, 35 г/100 см<sup>3</sup>, более предпочтительно, по крайней мере, 55 г/100 см<sup>3</sup> и наиболее предпочтительно, по крайней мере, 75 г/100 см<sup>3</sup>. В другом варианте данное изобретение представляет распыляемый порошок, содержащий ломкие гранулы агломерированных первичных частиц первого нефибриллируемого фторполимера и, по крайней мере, один другой нефибриллируемый фторполимерный компонент. Распыляемый порошок в соответствии с данным изобретением предпочтительно не содержит не смешивающихся с водой жидкостей, включая галогидоуглеводороды, а также не содержит желатинирующих агентов. Порошок также может не подвергаться дальнейшему измельчению, если процесс сушки распылением/уплотнения дает частицы с желаемым размером.

С помощью способа в соответствии с данным изобретением легко получить распыляемый порошок нефибриллируемого фторполимера, содержащего ломкие гранулы агломерированных первичных частиц фторполимера, объединенные с другими компонентами. Распыляемые порошки, содержащие множество компонентов, получают добавлением компонентов, таких как наполнители, красители и другие добавки, к жидкой дисперсии фторполимера и сухой распылением с необходимыми стадиями уплотнения, термической обработки и измельчения, как описано выше. Распыляемые порошки в соответствии с данным изобретением, составленные из множества компонентов, дают более однородно смешанные продукты, компоненты которых не имеют тенденции к расслаиванию при применении, в отличие от продуктов, полученных способами сухого смешивания или обычной коагуляцией многокомпонентных дисперсий (например, механической коагуляцией и коагуляцией с помощью растворителя). Компоненты распыляемого порошка тщательно перемешаны, и благодаря тому, что они имеют тенденцию не разделяться при применении в качестве покрытия называются в контексте данного изобретения нераслаивающимися. Однородно смешанный распыляемый порошок в соответствии с данным изобретением также не расслаивается при транспортировке, обработке и восстановлении крупы порошка и дает более однородное покрытие при электростатическом распылении.

Подобным образом распыляемый порошок может быть составлен из ломких гранул множества фторполимеров, где дополнительные фторполимеры добавляют в жидкую дисперсию фторполимера или множество дисперсий различных фторполимеров смешивают до распыления. Альтернативно множество потоков дисперсий фторполимера могут закачиваться в сушильную камеру и подвергаться сушке распылением таким образом, чтобы получать ломкие гранулы множества фторполимеров в виде частиц, агломерированных в сушильной камере. Смеси полимеров и компонентов, полученные в соответствии с данным изобретением, более однородны, чем те, которые получают обычными механическими способами смешивания порошков отдельных компонентов после образования порошка.

Одной из особенно полезных смесей, которые могут быть получены по способу в соответствии с данным изобретением, является однородная смесь фторполимера и устойчивого к высоким температурам полимерного связующего агента. Распыляемый порошок, полученный из данного сочетания компонентов, используют в качестве грунтовочного слоя на металлической основе, подготавливая поверхность для нанесения дополнительных слоев фторполимерного покрытия.

Данное изобретение также способствует стадии расплавления покрытия, полученного распылением порошка, на основе, такой как лампа накаливания, тем, что обеспечивает характеристику вязкости расплава, необходимую для определенной используемой основы. Например, коммерчески доступные фторполимеры с низкой величиной течения расплава, средней величиной течения расплава и высокой величиной течения расплава могут быть объединены в виде жидких дисперсий и обработаны с применением методик сушки распылением/уплотнения в соответствии с данным изобретением с получением распыляемого порошка из множества вязкотекучих фторполимеров с желаемой вязкостью расплава. В этом случае, гранулы агломерированных первичных частиц представляют собой смесь первичных частиц различных вязкотекучих фторполимеров. Разница между множеством фторполимеров, составляющих порошок, может быть просто разницей течения расплава и/или разницей в химической структуре, т.е. разные мономеры используют для получения одного из фторполимеров.

Распыляемые порошки в соответствии с данным изобретением характеризуются удельной площадью поверхности (УПП) от 1 до 6 м<sup>2</sup>/г. При полимеризации частицы исходной дисперсии имеют УПП от 10 до 12 м<sup>2</sup>/г. При слипании УПП снижается. УПП распыляемого порошка в соответствии с данным изобретением указывает на то, что при дальнейшей обработке, такой как измельчение, частицы как не будут расплавляться, так и не будут образовывать нежелательные тонкоизмельченные частицы. УПП обычных частиц, отвержденных при нагревании или спеченных (та, которые отверждены при нагревании при температурах около температуры плавления полимера), таких, которые получают по методике патента США 3953412, составляет менее чем 1 м<sup>2</sup>/г, и такие частицы имеют

тенденцию образовывать фибриллы, приводя к закупориванию распыляющего оборудования.

Ломкость гранул в соответствии с данным изобретением может быть оценена с помощью микрофотографий, полученных на сканирующем электронном микроскопе (при 500х и 1000х), распыляемых порошков в соответствии с данным изобретением. Частицы кажутся более пористыми, чем обычные отвержденные при нагревании частицы, и более легко уплотняются без образования фибрилл или излишне тонкоизмельченных частиц. Порошки в соответствии с данным изобретением имеют менее чем 10% тонкоизмельченных частиц.

Система для получения распыляемых порошков в соответствии с данным изобретением из жидких дисперсий использует обычную распылительную сушилку. Жидкая дисперсия имеет общее содержание твердых тел, по крайней мере, 5 мас. %, предпочтительно от 5 до 70 мас.%, более предпочтительно от 10 до 50 мас.% и наиболее предпочтительно от 15 до 45 мас.%. Сушку распылением проводят распылением потока жидкости в сушильную камеру распылительной сушилки, разбивая жидкость на множество капелек с помощью центробежной силы и помещая капельки в поток нагретого газа с получением частиц порошка. Определенно, в указанном первом варианте, водную дисперсию первичных частиц дисперсии нефибриллируемого фторполимера и необязательно, по крайней мере, одного другого компонента накачивают подающим насосом с незначительным сдвигом из питающего резервуара через трубу на вращающийся центробежный распылитель (охлажденный охлаждающим вентилятором), расположенный в верхней части камеры распылительной сушилки. Нагретый воздух, предназначенный для сушки распылением, подают в сушильную камеру. Нагревание воздуха может осуществляться пропусканием воздуха через трубу с помощью приточного вентилятора через газовую горелку с открытым пламенем. Нагретый воздух служит осушающим газом, создавая слой горячего воздуха в верхней части (приблизительно верхней десятой части) сушильной камеры. Температура нагретого воздуха, подаваемого в камеру, составляет от 840 °F (449°C) до 860 °F (460°C), и слой горячего воздуха имеет среднюю температуру 850 °F (454°C). Водную дисперсию пропускают через центробежный распылитель в слой горячего воздуха, где вода быстро испаряется, и первичные частицы начинают агломерироваться в частицы большего размера. По мере опускания вниз через сушильную камеру они увеличиваются в размере и подвергаются воздействию более низких температур, двигаясь в потоке газа, состоящем из выпаренной воды и воздуха, до тех пор, пока частицы не достигнут выхода из камеры, где температура составляет от 220 °F (104°C) до 300 °F (149°C). Во время этого процесса частицы не подвергаются воздействию высокой температуры на входе в течение времени, достаточного для спекания полимеров. Также температуры в нижней части распылительной сушилки недостаточны для спекания полимеров в частицы. Частицы порошка отделяют из потока газа, выходящего из сушильной

камеры, в камере с рукавным фильтром и собирают в контейнер для порошка. Поток воздуха и водяного пара пропускают через камеру с рукавным фильтром и выпускают в атмосферу через ряд труб с помощью вытяжного вентилятора. Так как распыляемый порошок в соответствии с данным изобретением получают без коагуляции первичных частиц с помощью растворителя, как описано в патенте Канады 1248292 (Buckmaster et al.), частицы порошка не содержат галоидоуглеводородную жидкость или не содержат желатинирующий агент.

Альтернативно дисперсия первичных частиц нефибриллируемого фторполимера, загружаемая в сушильную камеру, может содержать смешивающийся с водой органический растворитель в качестве жидкого компонента вместо или в дополнение к воде. Подходящие органические растворители включают, среди прочих, N-метилпирролидон и метилизобутилкетон. Органический растворитель не является галоидоуглеводородной жидкостью. Если в качестве жидкости используют органический растворитель, горячий газообразный азот в количестве от 900 до 1000 кг/час при исходном соотношении азота и дисперсии в органическом растворителе около 15-35:1 подают в камеру в качестве осушающего газа для создания слоя горячего газа, имеющего температуру от 554 °F (290°C) до 572 °F (300°C). Однако время, в течение которого частицы подвергаются действию высоких температур осушающего газа, не достаточно для спекания полимеров. Частицы порошка отделяют от потока газа в камере с рукавным фильтром, как описано выше. Однако газообразный азот и органический растворитель пропускают через конденсатор (не показан), в котором растворитель отделяют и обрабатывают отдельно, и не содержащий растворителя газообразный азот отделяют и рециркулируют в распылитель сушильной системы в замкнутой системе.

В предпочтительном варианте данного изобретения частицы порошка далее уплотняют после сушки распылением. Такое дальнейшее уплотнение желательно, если частицы порошка, выходящие из распылительной сушилки, имеют плотность ниже, чем желательная для определенного применения. Одним из средств осуществления уплотнения является механическое сжатие частиц порошка с последующим разрезанием и спеканием до желаемого размера частиц (гранул), например использование Fitzpatrick Company Chilsonator®, который используют в примерах 1-7, 9 и 10. Частицы порошка, полученные в процессе сушки распылением, описанной выше, помещают в бункерное загрузочное устройство Chilsonator® и подают с помощью горизонтального винта подачи для механического сжатия. Частицы порошка подают с горизонтального винта подачи на вертикальный винт подачи, который с помощью вакуумной деаэрационной системы пропускает порошок между парой сжимающих валков. Система деаэрации состоит из вакуумного насоса и всасывающего шланга, имеющего две принимающие секции, связанные с вертикальным винтом. Сжимающие валки оборудованы соединенными между собой бороздками или пальцами (не показаны),

которые подвергают порошок механическому давлению в интервале от 650 до 1500 ф/д<sup>2</sup> (4,5-10,3 МПа), предпочтительно от 1000 до 1100 ф/д<sup>2</sup> (6,9 7,6 МПа), в результате чего порошок гранулируется. Гранулы полимера, выходящие из сжимающих валков, попадают на вращающиеся режущие лопасти и пропускаются через сито для сортировки для механического отделения распыляемого порошка нефибриллируемого полимера в виде ломких гранул агломерированных первичных частиц желаемого размера. В зависимости от выбора режущих лопастей и сита частицы полимера могут требовать дополнительной стадии измельчения для получения размера частиц, подходящего для конкретного применения, как описано ниже.

В другом варианте стадию сушки распылением и стадию уплотнения проводят в соответствующих зонах во взаимодействии друг с другом под действием силы тяжести внутри распылительной сушилки, в которой полученные сушкой распылением частицы падают из слоя горячего воздуха в верхней части сушильной камеры в зону уплотнения в нижней части сушильной камеры для уплотнения, образуя непрерывный процесс со стадией сушки распылением. Полученные сушкой распылением частицы порошка уплотняют в интегрированном внутреннем псевдооживленном слое в нижней части сушильной камеры. Уплотнение проводят взаимодействием гранул с нагретым газом для перемешивания и дальнейшего сжатия гранул (частиц). Нагретым газом может быть воздух, который нагревают калорифером и подают с помощью приточного вентилятора в псевдооживленный слой через трубу. Температура воздуха, подаваемого в псевдооживленный слой, составляет от 428 °F (220°C) до 563 °F (295 °C), в зависимости от вязкости расплава фторполимера, должна быть ниже температуры плавления фторполимера настолько, чтобы не приводить к спеканию частиц. Нагретый газ образует псевдооживленный слой гранул, в котором взаимное столкновение между частицами приводит к уплотнению и дает ломкие частицы нефибриллируемого фторполимера и необязательно, по крайней мере, одного другого компонента, имеющего плотность, по крайней мере, 50 г/100 см<sup>3</sup> для данного варианта. Альтернативно псевдооживленный слой может быть расположен вне сушильной камеры и осуществлять уплотнение.

Для получения частиц желаемого размера и/или плотности для определенного применения могут быть проведены две дополнительные необязательные стадии. После сушки распылением и/или уплотнения могут быть проведены стадия термической обработки и стадия измельчения. Термическая обработка на самом деле является средством дальнейшего уплотнения. Для этой цели подходят обычные способы сушки на лотке с использованием либо термостата с принудительной конвекцией, либо сушки с объединенной принудительной конвекцией и нагревательной плитой (теплопроводной), а также использования нагретого газа для образования псевдооживленных слоев, как описано выше. В зависимости от конкретного фторполимера термическую обработку проводят в течение приблизительно 5 часов при температурах от

300 до 500°F (149-260°C), но в любом случае в течение времени и/или при температурах, недостаточных для спекания частиц. Частицы остаются ломкими. Измельчение является средством снижения размера частиц при желании и проводится обычными методами измельчения.

Распыляемые порошки в соответствии с данным изобретением могут наноситься на основы обычными методами электростатического распыления, такими как трибоэлектрическое распыление или коронирующее распыление. Неожиданно порошки в соответствии с данным изобретением имеют улучшенную текучесть и способны давать более толстые пленки на основе при использовании стандартных методов. Многокомпонентные порошки в соответствии с данным изобретением не расслаиваются во время электростатического нанесения, что позволяет получать более однородные покрытия на основах. Под этим понимается, что покрытие, полученное распылением порошка в соответствии с данным изобретением, имеет практически одинаковую концентрацию фторполимерного компонента и других компонентов по сравнению с объемным распыляемым полимером. Разность концентраций компонента покрытия, полученного распылением порошка, и объемного распыляемого порошка составляет менее 20% по отношению к концентрациям компонента распыляемого порошка и предпочтительно составляет менее 10%. Далее, многокомпонентные продукты в соответствии с данным изобретением не прилипают к целевой подложке во время электростатического распыления, т.е. "туман" также непосредственно рециркулируется, так как компоненты не расслаиваются во время нанесения распылением.

Распыляемые порошки в соответствии с данным изобретением могут быть использованы в качестве единственного покрытия или в виде многослойного фторполимерного покрытия. Такие покрытия наносятся на предметы для приготовления пищи, такие как сковороды, кастрюли, рисоварки, грили, и предметы для выпечки, а также имеют широкое промышленное применение, например, для нанесения на валки в плавильных печах и ленты для копировальных аппаратов или принтеров, лампы накаливания или нагревательные лампы, химические реакторы, включая резервуары, клапаны пропеллеров, трубы, клапаны и желоба. Распыляемые порошки в соответствии с данным изобретением также имеют применение в медицинском оборудовании, таком как аэрозоли для ингаляций с дозирующим устройством.

Фторполимеры

Нефибриллируемые фторполимеры, используемые для получения распыляемых порошков в соответствии с данным изобретением, включают такие фторполимеры, которые имеют вязкость расплава в интервале от  $1 \cdot 10^2$  до  $1 \cdot 10^6$  Па·с, определенные при температурах, являющихся стандартом для полимера. Под "нефибриллируемым" понимают то, что полимер не имеет тенденции к образованию фибрилл или к агломерации под воздействием сдвигающего усилия и что полимер не может быть успешно

экструдирован, так как когезионная прочность слишком низка. Вязкости расплава определяют измерением скорости потока расплава в соответствии с методикой ASTM D-1238, модифицированной, как описано в патенте Канады 1248292, и превращением полученной скорости потока расплава в вязкость расплава с помощью данных расчетов. Фторполимеры включают те, которые могут быть обработаны в расплаве, как определено в патенте '292, и те, которые имеют поток расплава, но не могут быть обработаны в расплаве. Примером вязкотекучего, но не способного к обработке в расплаве фторполимера является политетрафторэтилен, который имеет низкую вязкость расплава, описанную выше, такая низкая вязкость расплава указывает на низкий молекулярный вес, следовательно, изделия, полученные из расплава такого полимера, непрочные, т.е. легко ломаются при использовании.

Обычно способные к обработке в расплаве фторполимерные смолы, используемые в данном изобретении, имеют вязкость расплава (ВР) в интервале от  $0,5 \cdot 10^3$  Па·с, хотя могут быть использованы показатели вязкости вне этого интервала. Более широко, ВР составляет от  $1 \cdot 10^3$  Па·с. Такие фторполимеры включают сополимеры ТФЭ с одним или более сополимеризуемыми мономерами, выбранными из перфторолефинов, имеющих 3-8 атомов углерода и перфтор (алкилвинилэфиров) (ПАВЭ), в которых линейная или разветвленная алкильная группа содержит 1-5 атомов углерода, где сомономер присутствует в достаточном количестве для того, чтобы сделать температуру плавления значительно ниже температуры плавления ПТФЭ, т.е. температуру плавления не выше 315 °С. Предпочтительные перфторполимеры включают сополимеры ТФЭ с, по крайней мере, одним из гексафторпропилена (ГФП) и ПАВЭ. Предпочтительные сополимеры включают ПАВЭ, в котором алкильная группа содержит 1-3 атома углерода, особенно 2-3 атома углерода, т.е. перфтор(этилвинилэфир) (ПЭВЭ) и перфтор(пропилвинилэфир) (ППВЭ). Другие фторполимеры, которые могут быть использованы, включают сополимеры (ЭТФЭ) этилена с ТФЭ, необязательно включающие незначительные количества одного или более модифицирующих сомономеров, таких как перфторбутилэтилен (ПФБЭ). Другие водородсодержащие фторполимеры, которые могут быть использованы, включают сополимеры (ЭХТФЭ) этилена и ХТФЭ и гомополимеры и сополимеры винилиденфторида.

Полезные фторполимеры также включают те, которые широко известны для получения микропорошков. Такие фторполимеры обычно имеют вязкость расплава от  $1 \cdot 10^2$  до  $1 \cdot 10^6$  Па·с при температуре 372 °С. Вязкости расплава определяют при помощи измерений скорости течения расплава согласно методике ASTM D-1238, модифицированной, как описано в патенте Канады 1248292, и переводят полученную скорость течения расплава в вязкость расплава с помощью представленных ниже вычислений. Такие полимеры включают, но не ограничены теми, которые основаны на

группе полимеров, известных как тетрафторэтиленовые (ТФЭ) полимеры. Полимеры могут быть непосредственно полимеризованы или основаны на разложении ПТФЭ смол с более высоким молекулярным весом. ТФЭ полимеры включают гомополимеры ТФЭ (ПТФЭ) и сополимеры ТФЭ с такими незначительными концентрациями сополимеризующихся модифицирующих сомономеров (<1,0 мол.%), что полимеры остаются не способными к обработке в расплаве (модифицированные ПТФЭ). Модифицирующий мономер может быть, например, гексафторпропиленом (ГФП), перфтор(пропилвинил)эфиром (ППВЭ), перфторбутилэтиленом, хлортрифторэтиленом или другим мономером, за счет которого образуются боковые группы в молекуле.

ПТФЭ полимеры в соответствии с данным изобретением включают как те, которые получают полимеризацией в суспензии, так и те, которые получают полимеризацией в эмульсии. ПТФЭ с высоким молекулярным весом, используемый для микропорошков, обычно подвергают ионизирующему облучению для снижения молекулярного веса. Это способствует измельчению и улучшает ломкость, если ПТФЭ получают полимеризацией в суспензии, или подавляет образование фибрилл и улучшает дегломерацию, если ПТФЭ получают полимеризацией в эмульсии. Также возможна полимеризация ТФЭ непосредственно до ПТФЭ подходящей вязкости соответствующим контролем молекулярного веса в процессе полимеризации в эмульсии, так как описано в патенте США 3956000 (Kuhls et al.).

Определенные примеры нефибриллируемых фторполимеров, которые могут быть использованы в соответствии с данным изобретением, включают перфторалкокси (ПФА), фторированный этиленпропилен (ФЭП), политетрафторэтилен с низким молекулярным весом, поливинилиденфторид (ПВДФ), этилен/тетрафторэтилен сополимер (ЭТФЭ) и этилен/хлортрифторэтилен (ЭХТФЭ) сополимер.

Фторполимерный компонент обычно коммерчески доступен в виде дисперсии полимера в воде, которая является предпочтительной формой для композиции в соответствии с данным изобретением для облегчения нанесения и с точки зрения приемлемости для окружающей среды. Под "дисперсией" понимают, что частицы фторполимера стабильно диспергированы в водной среде таким образом, чтобы частицы не оседали во время использования дисперсии; это достигается с частицами фторполимера маленького размера (также называемыми первичными частицами), обычно порядка 0,2 мкм, и использованием производителем дисперсии поверхностно-активного вещества в водной дисперсии. Такие дисперсии получают непосредственно методами, известными как полимеризации в дисперсии, необязательно с последующей концентрацией и/или дальнейшим добавлением

поверхностно-активного вещества. Альтернативно фторполимерным компонентом может быть фторполимерный порошок, такой как ПТФЭ микропорошок. В

RU 2 223 994 C2

RU 2 223 994 C2



таком случае обычно используют органическую жидкость для получения однородной смеси фторполимера и, при желании, устойчивого к высоким температурам полимерного связующего агента. Органическая жидкость не должна быть галогидроуглеродной жидкостью. Органическую жидкость выбирают потому, что желаемый связующий агент может растворяться в такой определенной жидкости. Если связующий агент не растворяется в жидкости, то связующий агент может быть тонко измельчен и диспергирован с фторполимером в жидкости. Полученная композиция может содержать фторполимер, диспергированный в органической жидкости, и полимерный связующий агент, либо диспергированный в жидкости, либо растворенный, с получением желаемой однородной смеси. Характеристики органической жидкости зависят от конкретного полимерного связующего агента и от того, желателен ли раствор или дисперсия. Примеры таких жидкостей включают N-метилпирролидон, бутиролактон, ароматические растворители с высокой температурой кипения, спирты, их смеси. Количество органической жидкости зависит от характеристик потока, желательных для определенного покрытия.

#### Другие компоненты

Распыляемые порошки в соответствии с данным изобретением могут содержать, в дополнение к фторполимеру, устойчивый к высоким температурам полимерный связующий агент. Связующий агент содержит полимер, который образует пленку при нагревании до плавления, является термостойким и имеет температуру длительного использования около 140 °C. Связующий агент широко используется для наклеивания отделочного покрытия для прилипания фторполимера к основе и для образования пленки. Связующий агент обычно не содержит фтора и прилипает к фторполимеру. Примеры таких полимеров включают один или более: (1) полисульфоны, которые являются аморфными термопластичными полимерами с температурой стеклования около 185 °C и температурой длительного использования от около 140 до около 160 °C, (2) полиэфирсульфоны (ПЭС), которые являются аморфными термопластичными полимерами с температурой стеклования около 230 °C и температурой продолжительного использования от около 170 до около 190 °C, (3) полифениленсульфиды (РФС), которые являются частично кристаллическими полимерами с температурой плавления около 280 °C и температурой продолжительного использования от около 200 до около 240 °C, (4) полиимиды, полиамидимиды (ПАИ) и/или соль полиамидокислоты, которая превращается в полиамидимид, где имиды поперечно сшиваются при нагревании покрытия для плавления, и которые имеют температуру продолжительного использования более 250 °C. Все указанные полимеры являются термостойкими и пространственно стабильными при температурах в интервале температур продолжительного использования и ниже, и они являются износостойкими. Указанные полимеры также хорошо прилипают к чистым

металлическим поверхностям.

В дополнение к фторполимеру, распыляемые порошки могут содержать неорганические наполнители, отвердители пленки, красители, стабилизаторы и другие добавки. Такие добавки могут быть добавлены непосредственно в дисперсию фторполимера до сушки распылением. Или жидкая дисперсия добавки может быть смешана с дисперсией фторполимера или закачиваться в сушильную камеру в виде отдельной дисперсии. Примеры подходящих наполнителей включают неорганические оксиды, нитриды, бориды и карбиды циркония, тантала, титана, вольфрама, бора и алюминия, а также стеклянную крошку, стеклянные шарики, стекловолокно, силикат алюминия или циркония, слюду, металлическую крошку, металлические волокна, тонкоизмельченные керамические порошки, диоксид кремния, диоксид титана, сульфат бария, тальк, сажу и так далее, и синтетические волокна полиамидов, сложных полиэфиры и полиимидов.

#### ПРИМЕРЫ

Если не указано иначе, в следующих примерах концентрации растворов даны в мас.% по отношению к общей массе растворяемого вещества и растворителя.

Содержание твердых тел в дисперсиях фторполимера определяют гравиметрическим методом и указывают в мас.% по отношению к общему весу твердых тел и жидкостей.

#### Фторполимеры

ПФА-1 дисперсия - дисперсия ТФЭ/ППВЭ фторполимерной смолы в воде с содержанием твердых тел от 33 до 37 мас.% и размером частиц исходной дисперсии (РЧИД) от 150 до 250 нанометров, смола имеет содержание ППВЭ от 3,5 до 4,6 мас. % и скорость потока расплава от 9,7 до 17,7, измеренную при температуре 372 °C по методике ASTM D-1238, модифицированной, как описано в патенте Канады 1248292. СПР превращают в вязкость расплава (ВР) с помощью соотношения  $ВР = 53,15/СПР$ , где СПР дана в единицах г/10 мин и ВР дана в единицах  $10^3$  Па·с.

ПФА-2 дисперсия - дисперсия ТФЭ/ППВЭ фторполимерной смолы в воде с содержанием твердых тел от 33 до 37 мас.% и РЧИД от 150 до 250 нанометров, смола имеет содержание ППВЭ от 3,0 до 3,8 мас.% и скорость потока расплава от 5,1 до 6,6, измеренную при температуре 372 °C по методике ASTM D-1238, модифицированной, как описано в патенте Канады 1248292.

ПФА-3 дисперсия - дисперсия ТФЭ/ППВЭ фторполимерной смолы в воде с содержанием твердых тел от 33 до 37 мас.% и РЧИД от 150 до 250 нанометров, смола имеет содержание ППВЭ от 2,9 до 3,6 мас.% и скорость потока расплава от 1,3 до 2,7, измеренную при температуре 372 °C по методике ASTM D-1238, модифицированной, как описано в патенте Канады 1248292.

ФЭП-1 дисперсия - дисперсия ТФЭ/ГФП фторполимерной смолы в воде с содержанием твердых тел от 33 до 39 мас.% и РЧИД от 150 до 210 нанометров, смола имеет содержание ГФП от 10,4 до 12,4 мас.% и скорость потока расплава от 0,3 до 1,2, измеренную при температуре 372 °C по методике ASTM D-1238, модифицированной, как описано в патенте Канады 1248292.

ФЭП-2 дисперсия - дисперсия ТФЭ/ГФП фторполимерной смолы в воде с содержанием твердых тел от 33 до 39 мас.% и РЧИД от 150 до 210 нанометров, смола имеет содержание ГФП от 10,3 до 13,2 мас.% и скорость потока расплава от 2,95 до 13,3, измеренную при температуре 372°C по методике ASTM D-1238, модифицированной, как описано в патенте Канады 1248292.

ПТФЭ дисперсия - дисперсия ТФЭ фторполимерной смолы в воде с содержанием твердых тел от 30 до 60 мас.%, стандартным удельным весом (СУВ 2,2), измеренным по ASTM D4895 и РЧИД от 0,17 до 0,21 мкм.

Дисперсия микропорошка - дисперсия ТФЭ фторполимерной смолы в воде с содержанием твердых тел от 30 до 35 мас.%, скоростью потока расплава от 9 до 24 и размером частиц исходной дисперсии (РЧИД) от 0,17 до 0,21 мкм.

Другие компоненты

A1 - дисперсия кальцинированного оксида алюминия, размер частиц 2,7-3,7 мкм, от Baystate Abrasives.

A2 - дисперсия оксида алюминия, размер частиц 0,3-0,5 мкм, от Alcoa.

Дисперсия графита, средний размер частиц 0,4 мкм, от Acheson Colloids.

Двуокись титана, средний размер частиц <2 мкм, доступна под наименованием TI-PURE® R-961 от The DuPont Company.

Карбид кремния, средний размер частиц до 4,0 мкм (макс.), от Fujimi Corporation.

Дисперсия красителя Ultramarine Blue, размер частиц <44 мкм, от Akzo Nobel Chemicals, Inc.

Олово, размер частиц <44 мкм, от Reade Advance Materials.

Слюда, покрытая оксидом железа (красная), размер частиц 10-60 мкм, от EM Industries.

Сложный полиэфирсульфон от BASF.

Полиамидимид - 36 мас.% раствор ПАИ смолы в растворителе на основе N-МП, содержащем нефть и бутиловый спирт в соотношении N-МП/нефть/бутиловый спирт = 40,5/21,5/2,0 (сорт PD-10629, Phelps-Dodge Magnet Wire Co.).

Средний размер частиц порошка измеряют лазерным светорассеянием на сухих частицах (используя Microtrac 101 Laser Particle Counter от Leeds & Northrup, подразделения Honeywell Corporation).

Объемную плотность определяют с помощью чистого, предварительно взвешенного 100 мл стеклянного цилиндра с градуировкой. Сухой порошок насыпают в цилиндр, доводят до уровня 100 мл и взвешивают. Объемную плотность обозначают в граммах на 100 см<sup>3</sup>.

Удельную площадь поверхности (УПП) определяют по методикам, описанным в ASTM D 4567 за исключением того, что 20-минутный период дегазации при температуре 200°C используют вместо 60 минут при температуре 300°C. Обычно большие УПП указывают на меньший основной размер частиц.

Примеры 1-8. Получение распыляемого порошка из водной дисперсии.

Распыляемый порошок получают следующим образом: загружают, согласно восьми различным композициям, перечисленным в таблице 1, водную дисперсию фторполимера и указанных дополнительных компонентов в

распылительную сушилку. Для примеров 1-7 используемая распылительная сушилка представляет собой модель 89 от APV Arpeisa, Inc., Tonawanda, NY. Для примера 8 распылительная сушилка представляет собой лабораторную модель, тип PSD-52, также от APV. Водную дисперсию пропускают через центробежный распылитель в верхней части камеры в слой горячего воздуха, где дисперсия быстро испаряется в первичные частицы, которые начинают

агломерироваться и сушатся во время их прохождения по направлению к низу камеры. Удельные условия процесса перечислены в таблице 1, включая температуру воздуха на входе в камеру и на выходе из камеры, скорость вращения распылителя и скорость потока воздуха через камеру. Частицы порошка, имеющие объемные плотности в интервале 21-28 г/100 см<sup>3</sup>, отделяют от потока газа, представляющего собой водяной пар и воздух, в камере с рукавным фильтром и собирают для дальнейшей обработки. Характеристики полученного сухой распылением порошка для каждой из восьми композиций представлены в таблице 1.

Частицы порошка примеров 1-7 из распылительной сушилки далее подвергают уплотнению механическим сжатием. Частицы загружают в валковый уплотнитель, модель IR 520 Chilsonator® от The Fitzpatrick Company, Elmhurst, IL. Валковый уплотнитель оборудован ротационными режущими лопастями, которые служат для уменьшения размера гранул полимера, выходящих из уплотняющих валков, давая частицы порошка, имеющие плотность в интервале от 80 до 101 г/см<sup>3</sup>, которые пропускают через сито для сортировки. Характеристики уплотненного порошка для каждой из семи композиций даны в таблице 2.

Уплотненные частицы порошка из примеров 1-7 далее уменьшают в размере размалыванием в Air Classifier Mill (ACM 30 или ACM 10, или ACM 2, как указано) от Hosokawa Micron Powder Systems, Summit, NJ. Процесс сушки распылением, уплотнения и измельчения дает распыляемый порошок нефибриллируемого фторполимера, состоящий из ломких гранул агломерированных первичных частиц, не содержащий галоидоуглеродородную жидкость, имеющий объемную плотность 54-88 г/100 см<sup>3</sup> и средний размер частиц 29-39 мкм. Характеристики измельченного порошка для каждой из семи композиций перечислены в таблице 3.

Примеры 1-3 иллюстрируют распыляемый, чистый фторполимерный порошок из единственного фторполимерного компонента. Пример 4 иллюстрирует распыляемый фторполимерный порошок, который представляет собой однородную смесь двух фторполимерных компонентов. Пример 5 иллюстрирует распыляемый фторполимерный порошок, который представляет собой однородную смесь фторполимера с красителем TiO<sub>2</sub> с получением окрашенной композиции. Пример 6 иллюстрирует распыляемый фторполимерный порошок, который представляет собой однородную смесь фторполимера с неорганическим наполнителем на основе карбида кремния. Пример 7 иллюстрирует распыляемый фторполимерный порошок, который представляет собой однородную смесь

фторполимера с неорганическим наполнителем на основе графита. Пример 8 иллюстрирует распыляемый фторполимерный порошок, который представляет собой однородную смесь фторполимера с термостабилизатором на основе олова, который может быть использован после сушки распылением без дальнейшей обработки, имеющий объемную плотность  $21 \text{ г/100 см}^3$  и средний размер частиц  $25 \text{ мкм}$ .

Распыляемый порошок, полученный в примере 2 сушкой распылением, уплотнением и измельчением, имеет УПП 5,22.

Не расплаиваемую природу распыляемых фторполимерных смесей, полученных в примерах 5-8, демонстрируют сравнением их со стандартными механически смешанными порошками. Коммерчески доступный порошок ПФА получают по способу коагуляции с помощью растворителя, описанному в патенте Канады 1248292, используя дисперсию ПФА-1 и не проводя стадию фторирования, механически смешивают, получая четыре образца, где один образец содержит  $2,5 \text{ мас.}\% \text{ TiO}_2$ , один образец содержит  $8 \text{ мас.}\% \text{ SiC}$ , один образец содержит  $8 \text{ мас.}\% \text{ графита}$  и один образец содержит  $1 \text{ мас.}\% \text{ олова}$ . Механически смешанные продукты получают с помощью больших механических смесителей/барабанов для физического смешивания ПФА с добавляемыми компонентами с помощью  $0,4 \text{ мас.}\% \text{ дымящей двуокиси кремния}$  (добавляемой только в композицию с  $\text{TiO}_2$ ).

Порошки, полученные по примерам 5-8, а также четыре образца, полученные механическим смешиванием, высыпают в  $100 \text{ мл}$  цилиндры с градуировкой до уровня  $50 \text{ мл}$ . Каждый образец затем высыпают в отдельные банки, в каждую из которых добавляют  $100 \text{ мл}$  воды. Каждую банку с образцом герметично закрывают и каждую банку энергично встряхивают до тех пор, пока не будут диспергированы комочки частиц. Затем каждый образец выливают в отдельные  $250 \text{ мл}$  цилиндры с градуировкой и выстаивают. Через  $10$  минут смотрят следующие показатели: (1) уровень отделившихся компонентов и (2) прозрачность или мутность водной фазы. Из данного теста видно, что компоненты образцов, полученных из коммерческих порошков, отделяются в отдельный слой. Наоборот, распыляемые порошки примеров 5-8 не расслаиваются, т. е. отделение добавленного компонента (например, красителя, наполнителя или стабилизатора) от фторполимерного компонента незначительно или отсутствует. Краситель, наполнитель или стабилизатор, каждый соответственно инкапсулированный в (или тщательно примешанный в) частицы фторполимера, не имеет тенденции к отделению. Водная фаза примеров 5-8 остается прозрачной.

Примеры 9 и 10. Однородные распыляемые фторполимерные смеси.

Однородные смеси распыляемого фторполимера получают и анализируют для количественного определения нерасплаиваемой природы полученных смесей. Пример 9 получают по методикам, сходным с методиками, описанными для примеров 1-7, т. е. сушка распылением, механическое сжатие и измельчение.

Пример 9 представляет собой смесь распыляемого фторполимера ПФА-3, содержащую около  $7 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ . Пример 10 получают по методике примера 8, т. е. сушка распылением без дальнейшего уплотнения и измельчения. Пример 10 представляет собой распыляемый фторполимерный порошок ПФА-3, тщательно смешанный с  $5 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  и  $3 \text{ мас.}\% \text{ слюды}$  (также содержащей  $1\%$  аминосилана по отношению к весу слюды). Композиции и удельные условия процессов примеров 9 и 10 показаны в таблицах 4-6.

Отсутствие расслаивания компонентов в распыляемых фторполимерных смесях примеров 9 и 10 демонстрируют сравнением их со стандартными механически смешанными полимерами. Коммерчески доступный порошок ПФА получают по способу коагуляции с помощью растворителя, описанному в патенте Канады 1248292, используя дисперсию ПФА-3 и не проводя стадию фторирования, механически смешивают, получая два образца: один образец, содержащий  $10 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ , и один образец, содержащий  $3 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  и  $5 \text{ мас.}\% \text{ слюды}$  (также содержащей  $1\%$  аминосилана по отношению к весу слюды). Механически смешанные продукты получают с помощью больших механических смесителей/барабанов для физического смешивания ПФА с добавляемыми компонентами.

Порошки, полученные согласно методикам примера 9 и 10, а также два образца, полученные механическим смешиванием, наносят на алюминиевые панели с помощью коронного пистолета-распылителя, модель Versa-Spray II от Nordson Corp., Amherst, OH, напряжение в пистолете-распылителе составляет  $40 \text{ кВ}$  и давление потока порошка составляет  $15 \text{ ф/д}^2$  ( $1,055 \text{ кг/см}^2$ ). Порошки наносят на гладкие чистые поверхности на расстоянии  $12-14$  дюймов ( $30-36 \text{ см}$ ).

Объемный порошок, порошок с панели и порошок "тумана" с пола собирают и подвергают композиционному анализу с помощью термогравиметрии (ТГМ) по ASTM E1131-98 для определения неорганического содержимого (количества наполнителя/пигмента) в каждом образце. Весь фторполимер в образцах порошка улетучивается, и остаются только неорганические материалы. Результаты представлены в таблице 7. Покрытие на панели, полученное из распыляемых порошков из примера 9, содержит практически эквивалентные концентрации фторполимера и добавленных компонентов в виде объемного распыляемого порошка. В данном примере разность концентраций меньшего компонента покрытия, полученного распылением объемного распыляемого порошка для примера 9, составляет  $4\%$  от концентраций меньшего компонента распыляемого объемного порошка. Порошок, полученный по способу, описанному в примере 9, представляет собой однородную смесь, которая может быть однородно нанесена на целевую панель. Это прямо противоположно механически смешанным порошкам, в которых разность концентраций меньшего компонента для сухого смешанного образца составляет приблизительно  $80\%$ .  $80\%$  оксида алюминия, присутствующего в сухом смешанном распыляемом порошке,

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2

отделяется от фторполимера и не попадает на целевую панель.

Далее обнаружено, что разность концентраций компонентов "тумана" (взятых из образцов на полу) для примера 9 составляет 7% от концентраций меньшего компонента распыляемого объемного порошка. Порошок, полученный по способу примера 9, образовавший "туман", может быть напрямую рециркулирован, так как компоненты не расплавляются во время электростатического напыления. Это прямо противоположно механически смешанным порошкам, в которых разность концентрации меньшего компонента между "туманом" и распыляемым объемным порошком для сухого смешанного образца составляет приблизительно 50%, и который не может быть напрямую рециркулирован из-за необходимости восстановления распыляемых порошков до их первоначальной концентрации.

TГМ анализ примера 10 не показал все ожидаемые 8 мас.%. Приблизительно 2 мас.% неорганических веществ, по всей видимости, улетучились во всех образцах. Это явление не является необычным. Фторполимеры разлагаются до очень реакционноспособных видов, таких как фторводород. Фторводород может взаимодействовать с неорганическими материалами, иногда образуя летучие фторсодержащие неорганические соединения.

Покрытие на панели, полученное из распыляемых порошков примера 10 (не считая соответствующую 2% потерю), содержит практически эквивалентные концентрации компонентов фторполимера и добавленных компонентов, как и объемный распыляемый порошок. В данном примере практически нет разности концентраций меньшего компонента между покрытием, полученным напылением объемного распыляемого порошка из примера 10 и распыляемым объемным порошком. Порошок, полученный по способу примера 10, представляет собой однородную смесь, которая может быть однородно нанесена на целевую панель. Это прямо противоположно механически смешанным порошкам, в которых разность концентраций меньшего компонента для сухого смешанного образца составляет приблизительно 33%. Третий неорганический оксид, присутствующий в сухом смешанном распыляемом порошке, отделяется от фторполимера и не попадает на целевую панель.

Далее обнаружено, что практически не существует разности концентраций компонентов "тумана" (взятых из образцов на полу) для примера 10 и концентраций меньшего компонента распыляемого объемного порошка. Порошок, полученный по способу примера 10, образовавший "туман", может быть напрямую рециркулирован, так как компоненты не расплавляются во время электростатического напыления. Это прямо противоположно механически смешанным порошкам, в которых образцы претерпевают расслоение, связанное с процессом зарядки, где отделяется основная часть неорганических компонентов. Разность концентрации меньшего компонента между "туманом" и распыляемым объемным порошком для сухого смешанного образца составляет приблизительно 66%. Порошки,

полученные сухим смешиванием, не могут быть напрямую рециркулированы из-за необходимости восстановления распыляемых порошков до их первоначальной концентрации.

Образцы также подвергают тесту на разделение в воде по методике примеров 5-8. Примеры 9 и 10 демонстрируют отсутствие разделения или незначительно разделение, в то время как механически смешанные образцы разделяются на отдельные слои.

Пример 11. Нанесение порошка.

По методике примера 2 получают распыляемый порошок нефибриллируемого фторполимера, имеющий объемную плотность 75 г/100 см<sup>3</sup> и средний размер частиц 34 мкм. Полученный порошок распыляют на внешнюю поверхность ряда нагревательных ламп с помощью коронного пистолета-распылителя, модель Versa-Spray II от Nordson Corp., Amherst, OH, где пистолет находится под напряжением 62 кВ и давление потока порошка составляет 15 фунт/д<sup>2</sup> (1,055 кг/см<sup>2</sup>). Напыление на лампы производят до тех пор, пока не наступит электрическое отталкивание (т. е. дополнительный слой покрытия не прилипнет) и затем наносят напыление, спекают, повторно наносят напыление и снова спекают. Получают лампы с толщиной покрытия от 4,0 до 7,5 мил (102-191 мкм). Спекание производят при температуре 800 °F (425°C) в течение от 5,0 до 6,5 минут для расплавления полимера с получением непрерывного тонкого прозрачного фторполимерного покрытия. Лампы с покрытием затем роняют с высоты 5 футов (1,5 метра) для тестирования целостности покрытия при разбивании лампы. Лампы, полученные в соответствии с данным изобретением, дают целостное покрытие, которое удерживает осколки разбитого стекла внутри себя.

При сравнении нагревательных ламп, покрытых порошком в соответствии с данным изобретением, и ламп, покрытых коммерчески полученным фторполимером, как описано в патенте Канады 1248292, обнаружили, что покрытие в соответствии с данным изобретением неожиданно является более прозрачным и поэтому более эффективным для передачи тепла на предметы, такие как готовая горячая пища, приготовленная для сервировки/потребления, например, в ресторане, и, кроме того, обеспечивает защиту в случае разбивания лампы. Кроме того, при нанесении порошки в соответствии с данным изобретением имеют улучшенную текучесть и способны образовывать более толстые покрытия.

Примеры 12 и 13. Действие термической обработки.

Получают два изделия из распыляемого порошка нефибриллируемого фторполимера, учитывая свойства и условия процесса такие, как описаны в таблице 8. В примере 12 дисперсию фторполимера подвергают сушке распылением, уплотнению механическим сжатием и измельчению по методике примера 2. В примере 13 применяют ту же методику за исключением того, что применяют дополнительную стадию термической обработки гранул после проведения стадии уплотнения, но перед измельчением. Термическую обработку

RU 2 222 399 4 C2

RU 2 222 399 4 C2

проводят, помещая порошок на лоток печи и нагревая при температурах приблизительно 500 °F (260 °C) (значительно ниже температуры плавления фторполимера) в течение приблизительно 5 часов. Характеристики не прошедшего термической обработки порошка из примера 12 и прошедшего термическую обработку порошка из примера 13 представлены в таблице 8. Термическая обработка является средством повышения плотности распыляемого порошка, если это желательно для определенного применения, и для получения порошков, которые могут в большей степени контролироваться при измельчении для получения желаемого среднего размера частиц. Термическую обработку, однако, проводят при температурах как минимум на 25 °C ниже температуры плавления, что не дает частицам спекаться или отверждаться, что нежелательно при определенных операциях напыления.

Примеры 14 и 15. Получение распыляемого порошка из дисперсии в растворителе.

Распыляемый порошок получают следующим образом: загружают, в соответствии с двумя различными композициями, представленными в таблице 9, дисперсию фторполимера, смешивающегося с водой органического растворителя (включая воду в примере 15) и, как описано, дополнительных компонентов в распылительную сушилку, оборудованную, как описано выше (без сжатия в псевдооживленном слое), за исключением того, что горячий азот используют вместо горячего воздуха и что используют замкнутую систему рециркулирования азота и восстановления растворителя/водяного пара. Дисперсию в растворителе пропускают через центробежный распылитель в верхней части камеры в слой горячего азота, где дисперсия быстро испаряется в первичные частицы, которые начинают агломерироваться и высыхать во время прохождения по направлению к низу камеры. Удельные условия процесса представлены в таблице 9, включая температуру азота на входе в камеру и на выходе из камеры, скорость вращения распылителя и потока азота через камеру. Частицы порошка, имеющие объемные плотности в интервале 38-40 г/100 см<sup>3</sup>, отделяют от потока газа, представляющего собой паровоздушный растворитель и газ, в камере с рукавным фильтром и собирают для дальнейшей обработки. Характеристики полученного сухой распылением порошка для каждой из восьми композиций представлены в таблице 9. Ломкие частицы порошка, полученные на выходе из распылительной сушилки, не нуждаются в дальнейшем уплотнении, термической обработке или измельчении, и используются в качестве грунтовой композиции для металлической основы. Пример 14 иллюстрирует распыляемый фторполимерный порошок, который представляет собой однородную смесь фторполимерного компонента и связующего агента (полиэфирсульфона). Пример 15 иллюстрирует получение распыляемого голубого фторполимерного порошка, который представляет собой однородную смесь фторполимера, голубого красителя и связующего агента

(полиамидимида).

Распыляемый порошок примера 15 электростатически наносят на очищенную и обработанную пескоструйным способом основу из углеродистой стали в качестве грунтового слоя. Наносят стандартное верхнее фторполимерное покрытие и основу с покрытием подвергают стандартному испытанию на адгезионную прочность для посуды, такому как адгезионная прочность после кипячения воды, адгезионная прочность, измеренная с применением гвоздей, и адгезионная прочность, измеренная по методу решетчатого надреза. Основа с покрытием демонстрирует приемлемую адгезионную прочность.

Пример 16. Сравнительный пример.

Водную дисперсию (80% твердых тел) ПТФЭ загружают в распылительную сушилку, модель PSD-52 от APV Americas, Inc., Tonawanda, NY, как описано в примере 1 за исключением того, что дисперсию и сжатый воздух подают через боковую часть камеры через двухпоточное сопло вместо подачи через центробежный распылитель в верхней части камеры. Используют следующие условия процесса:

- Температура воздуха на входе, °C - 250
- Температура воздуха на выходе, °C - 114
- Давление в двухпоточном сопле, ф/д<sup>2</sup> (кг/см<sup>2</sup>) - 20-30 (1,4096-2,1109)
- Поток воздуха, ф<sup>3</sup>/мин (м<sup>3</sup>/мин) - 74 (2,1)
- Продукт, полученный из распылительной сушилки, представляет собой сухой мягкий волокнистый продукт, имеющий нитевидные волокна длиной 12 дюймов (29 см) или длиннее. Дисперсия ПТФЭ, загружаемая в распылительную сушилку в данном примере, имеет вязкость расплава, превышающую 1 · 10<sup>6</sup> Па·с и поэтому дает продукт, который является фибриллируемым, а не нефибриллируемым распыляемым порошком в соответствии с данным изобретением.
- Пример 17. Получение смеси распыляемого микропорошка из водной дисперсии.
- Водную дисперсию 30% ПФА-1 плюс 34% ФЭП-2 плюс 36% микропорошка загружают в распылительную сушилку, модель PSD-52 от APV Americas, Inc., Tonawanda, NY, как описано в примере 1 за исключением того, что дисперсию и сжатый воздух подают через боковую часть камеры через двухпоточное сопло вместо подачи через центробежный распылитель в верхней части камеры. Используют следующие условия процесса:
- Температура воздуха на входе, °C - 308
- Температура воздуха на выходе, °C - 131
- Давление в двухпоточном сопле, ф/д<sup>2</sup> (кг/см<sup>2</sup>) - 22 (1,547)
- Поток воздуха, ф<sup>3</sup>/мин (м<sup>3</sup>/мин) - 78 (2,2)
- Частицы порошка, имеющие объемную плотность 48 г/100 см<sup>3</sup> и средний размер частиц 22 мкм, собирают для нанесения на материал основы.
- Пример показывает, для сравнения со сравнительным примером 10, что вязкотекучие, имеющие низкий молекулярный вес микропорошки ПТФЭ полимера применяются для сушки распылением в соответствии с данным изобретением.
- Из описания данного изобретения очевидно, что оно может иметь множество вариантов. Такие варианты не должны считаться выходящими за объем и сущность данного изобретения, и все такие

модификации, как очевидно специалистам в данной области, включены в объем формулы изобретения.

### Формула изобретения:

1. Порошок, получаемый сухой распылением, содержащий ломкие гранулы агломерированных первичных частиц нефибриллируемого фторполимера и, по крайней мере, одной добавки, причем указанные гранулы имеют объемную плотность, по крайней мере,  $20 \text{ г/100 см}^3$  и средний размер частиц от 5 до 100 мкм и фторполимер, присутствующий в указанном порошке, имеет вязкость расплава в интервале от  $1 \times 10^2$  до  $1 \times 10^6 \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

2. Порошок, получаемый сухой распылением, содержащий ломкие гранулы агломерированных первичных частиц первого нефибриллируемого фторполимера и, по крайней мере, одного другого нефибриллируемого фторполимера, причем указанные гранулы имеют объемную плотность, по крайней мере,  $20 \text{ г/100 см}^3$  и средний размер частиц от 5 до 100 мкм, и фторполимер, присутствующий в указанном порошке, имеет вязкость расплава в интервале от  $1 \times 10^2$  до  $1 \times 10^6 \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

3. Порошок по п.1, где порошок свободен от не смешивающейся с водой жидкости.

4. Порошок по п.1, где порошок свободен от галогидоуглеводородной жидкости.

5. Порошок по п.1, который имеет объемную плотность, по крайней мере,  $35 \text{ г/100 см}^3$ .

6. Порошок по п.1, который имеет средний размер частиц от 10 до 80 мкм.

7. Порошок по п.1, который имеет удельную площадь поверхности (УПП) от 1 до  $6 \text{ м}^2/\text{г}$ .

8. Порошок по п.1, в котором гранулы не измельчены.

9. Порошок по п.1, в котором указанные гранулы содержат множество фторполимеров.

10. Порошок по п.1, в котором указанная добавка выбирается из группы, содержащей нефторированный полимерный связующий агент, содержащий термостойкий полимер с рабочей температурой, поддерживаемой около  $140^\circ\text{C}$ , краситель, или неорганический наполнитель, или их комбинацию.

11. Способ получения распыляемого порошка, включающий сушку распылением жидкой дисперсии первичных частиц нефибриллируемого фторполимера и, по крайней мере, одной добавки с получением ломких гранул, объединяющих указанный фторполимер с указанной добавкой.

12. Способ получения распыляемого порошка путем образования смеси жидкой дисперсии нефибриллируемого фторполимера и жидкой дисперсии, по крайней мере, одной добавки и сушки распылением указанной смеси жидких дисперсий с получением ломких гранул, объединяющих указанный фторполимер с указанной добавкой.

13. Способ получения распыляемого порошка путем образования смеси жидкой дисперсии первого нефибриллируемого фторполимера и жидкой дисперсии, по крайней мере, одного другого нефибриллируемого фторполимера и сушки распылением указанной смеси жидких дисперсий с получением ломких гранул, объединяющих указанный фторполимер с

указанной добавкой.

14. Способ по п.11, в котором указанная жидкая дисперсия имеет общее содержание твердых веществ, по крайней мере, 5 мас. %.

15. Способ по п.11, в котором указанная жидкая дисперсия имеет общее содержание твердых веществ от 5 до 70 мас. %.

16. Способ по п.11, в котором указанная жидкая дисперсия свободна от не смешивающейся с водой жидкости.

17. Способ по п.11, в котором указанная жидкая дисперсия свободна от галогидоуглеводородной жидкости.

18. Способ по п.11, в котором жидкость, по крайней мере, одной из указанных дисперсий содержит смешивающийся с водой органический растворитель и ломкие гранулы имеют объемную плотность, по крайней мере,  $20 \text{ г/100 см}^3$  и средний размер частиц от 5 до 100 мкм.

19. Способ получения распыляемого порошка нефибриллируемого фторполимера, включающий сушку распылением жидкой дисперсии первичных частиц нефибриллируемого фторполимера и уплотнение гранул, полученных сухой распылением с получением ломких гранул.

20. Способ по п.11, в котором жидкой дисперсией является водная дисперсия и гранулы, полученные сухой распылением, далее уплотняют.

21. Способ по п.19, в котором после уплотнения гранулы измельчают.

22. Способ по п.21, в котором ломкие гранулы имеют объемную плотность, по крайней мере,  $50 \text{ г/100 см}^3$  и средний размер частиц от 5 до 100 мкм.

23. Способ по п.13, в котором указанную сушку распылением проводят распылением указанной дисперсии в присутствии нагретого газа с температурой ниже температуры плавления фторполимера.

24. Способ по п.19, в котором указанное уплотнение осуществляют механическим сжатием.

25. Способ по п.19, в котором указанное уплотнение осуществляют путем контактирования указанных агломерированных первичных частиц с нагретым газом с образованием псевдооживленного слоя указанных частиц.

26. Способ по п.19, в котором указанное уплотнение осуществляют путем образования слоя указанных гранул и перемешивания указанного слоя в присутствии нагретого газа.

27. Способ напыления порошка нефибриллируемого фторполимера в виде покрытия на основу и плавления указанного порошка с получением однородного покрытия указанного фторполимера на указанной основе, отличающийся тем, что включает получение указанного порошка образованием жидкой дисперсии первичных частиц указанного фторполимера и, по крайней мере, одной добавки, сушкой распылением указанной жидкой дисперсии с получением агломерированных гранул указанных первичных частиц и затем уплотнением указанных агломерированных частиц с получением ломких гранул, имеющих объемную плотность, по крайней мере,  $20 \text{ г/100 см}^3$  и средний размер частиц от 5 до 100 мкм.

28. Способ по п.27, в котором указанная жидкая дисперсия свободна от не смешивающейся с водой жидкости.

29. Порошок нефибриллируемого

RU 2 223 994 C2

RU 2 223 994 C2

фторполимера, получаемый сушкой распылением, содержащий однородную, не расслаивающуюся смесь ломких гранул агломерированных первичных частиц указанного фторполимера и, по крайней мере, одной добавки, причем указанные гранулы имеют объемную плотность, по крайней мере,  $20 \text{ г/100 см}^3$  и средний размер частиц от 5 до 100 мкм и фторполимер, присутствующий в указанном порошке имеет вязкость расплава в интервале от  $1 \times 10^2$  до  $1 \times 10^6$  Па.с.

30. Порошок способного перерабатываться в расплаве фторполимера, полученный сушкой распылением, содержащий однородную, не расслаивающуюся смесь ломких гранул агломерированных первичных частиц указанного фторполимера и, по крайней мере, одной добавки, причем указанные гранулы имеют объемную плотность, по крайней мере,  $20 \text{ г/100 см}^3$  и средний размер частиц от 5 до 100 мкм и фторполимер, присутствующий в указанном порошке, имеет вязкость расплава в интервале от  $1 \times 10^2$  до  $1 \times 10^6$  Па.с.

31. Порошок нефибриллируемого фторполимера, получаемый сушкой распылением, содержащий однородную, не расслаивающуюся смесь ломких гранул агломерированных первичных частиц первого нефибриллируемого фторполимера и, по крайней мере, одного другого нефибриллируемого фторполимера, причем

указанные гранулы имеют объемную плотность, по крайней мере,  $20 \text{ г/100 см}^3$  и средний размер частиц от 5 до 100 мкм и фторполимер, присутствующий в указанном порошке, имеет вязкость расплава в интервале от  $1 \times 10^2$  до  $1 \times 10^6$  Па.с.

32. Порошок по п.29, в котором покрытие, получаемое напылением указанного порошка, содержит концентрации компонентов указанного фторполимера и указанной, по крайней мере, одной добавки, которые отличаются менее чем на 10% от концентраций в указанном распыляемом порошке.

33. Порошок по п.29, в котором разница концентраций компонентов между покрытием, полученным напылением указанного порошка, и указанным распыляемым порошком составляет менее 20% по отношению к концентрациям компонентов указанного распыляемого порошка.

34. Порошок по п.29, в котором указанные частицы, по крайней мере, одной добавки инкапсулированы указанным фторполимером.

35. Порошок по п.29, в котором указанной, по крайней мере, одной добавкой является оксид алюминия.

36. Порошок по п.29, в котором, по крайней мере, одна добавка содержит оксид алюминия и слюду.

37. Порошок по п.29, содержащий от 1 до 20 мас.% частиц указанной, по крайней мере, одной добавки в сочетании с указанным фторполимером, по отношению к общему весу фторполимера и указанной добавки.

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2

Таблица 1  
Сушка распылением на основе воды

	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Дисперсия -Вид	ПФА-1	ПФА-2	ПФА-3
% масс. твердых тел	35	35	35
Условия процесса сушки распылением			
-Температура воздуха на входе, F (C)	850 (454)	850 (454)	850 (454)
-Температура воздуха на выходе, F (C)	320 (160)	320 (160)	320 (160)
-Поток воздуха ф <sup>3</sup> /мин (м <sup>3</sup> /мин)	3281(93)	3281(93)	3281(93)
-Скорость распылителя, об/мин	7425	7425	7425
Объемная плотность по- рошка			
Граммы/100 см <sup>3</sup>	26	27	28

RU 2223994 C2

RU 2223994 C2



Таблица 1 (продолжение)

Сушка распылением на основе воды

	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8
Дисперсия -Смеси	50% ПФА-3 + 50% ФЭП-1	ПФА-1 + 3% $\text{TiO}_2$ (краситель)	ПФА-1 + 8% SiC (наполнитель)	ПФА-2 + 8% графита (наполнитель)	ПФА-3 + 1% Sn (стабилизатор)
Компонент 1	100 г ПФА-3	100 г ПФА-1	100 г ПФА-1	100 г ПФА-2	100 г ПФА-3
Компонент 2	97 г ФЭП-1	1,05 г $\text{TiO}_2$	3,04 г SiC	30,4 г графита	0,30 г Sn
% масс. твердых тел	35,5%	35,7%	36,9%	29,2%	30,2%
Условия процесса сушки распылением					
-Температура воздуха на входе, F (C)	850 (454)	850 (454)	850 (454)	850 (454)	850 (454)
-Температура воздуха на выходе, F (C)	320 (160)	320 (160)	320 (160)	320 (160)	250 (121)
-Поток воз- духа $\text{ф}^3/\text{мин}$ ( $\text{м}^3/\text{мин}$ )	3281(93)	3281(93)	3281(93)	3281(93)	74(2)
-Скорость распылителя, об/мин	7425	7425	7425	7425	48000
Объемная плотность порошка					
Граммы/100 $\text{см}^3$	28	28	27	24	21

\*Пример 8: APV Lab Dryer Type PSD-52, остальные APV модель 69.

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2

Таблица 2

Уплотнение/сжатие порошка, полученного сухой распылением  
на основе воды

	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Порошок			
-Вид	ПФА-1	ПФА-2	ПФА-3
Условия процесса сжатия/ уплотнения			
-Давление валков $\phi/d^2$ (МПа)	1100 (7,6)	650 (4,5)	1000 (6,9)
-Вакуумное давление при деаэрации, в мм рт. ст. при комнатной температуре	15	12	15
-Размер сита, мил	156	125	200
Объемная плотность гранул			
Граммы/100 см <sup>3</sup>	98	96	101

RU 2 2 2 2 3 9 9 4 C 2

RU 2 2 2 2 3 9 9 4 C 2

Таблица 2 (продолжение)  
Уплотнение/сжатие порошка, полученного сухой распылением  
на основе воды (продолжение)

	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8
Порошок -Смеси	50% ПФА-3 + 50% ФЭП-1	ПФА-1 + 3% TiO <sub>2</sub> (краситель)	ПФА-1 + 8% SiC (наполнитель)	ПФА-2 + 8% графита (наполнитель)	ПФА-3 + 1% Sn (стабилизатор)
Условия процесса сжатия/ уплотнения					---
-Давление валков ф/д <sup>2</sup> (МПа)	1200 (8,3)	650 (4,5)	650 (4,5)	650 (4,5)	---
-Вакуумное давление при деаэрации, в мм рт. ст. при комнатной температуре	0	15	7	14	---
-Размер сита, мил	200	187	187	187	---
Объемная плотность гранул					---
Граммы/100 см <sup>3</sup>	80	97	99	91	---

RU 2223994 C2

RU 2223994 C2

Таблица 3  
Измельчение уплотненного материала с получением частиц  
порошка на основе воды

	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Гранулы -Вид	ПФА-1	ПФА-2	ПФА-3
Условия процесса измельчения -скорость Air Classifier Machine об/мин	700	750	700
Конечный продукт Объемная плотность порошка, граммы/100 см <sup>3</sup>	77	75	80
Средний размер частиц, микронметры	29	34	35

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2

Таблица 3 (продолжение)  
Измельчение уплотненного материала с получением частиц  
порошка на основе воды

	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8
Гранулы -Смеси	50% ПФА-3 + 50% ФЭП-1	ПФА-1 + 3% $\text{TiO}_2$ (краситель)	ПФА-1 + 8% SiC (наполнитель)	ПФА-2 + 8% графита (наполнитель)	ПФА-3 + 1% Sn (стабилизатор)
Условия процесса измельчения -скорость Air Classifier Machine об/мин	1150*	950*	1050*	1800*	---
Конечный продукт Объемная плотность порошка, граммы/100 $\text{см}^3$	54	80	88	70	---
Средний размер частиц, микрометры	36	37	39	39	---
Разделение водой	---	нет	нет	нет	нет

\*АСМ30, \*\*АСМ10, \*\*\*АСМ2

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2

Таблица 4  
Фторполимерные смеси, полученные сушкой распылением

	Пример 9	Пример 10
Дисперсия -Смеси	ПФА-3 + 7% $Al_2O_3$ (A1)	ПФА-3 + 5% слюды + 3% $Al_2O_3$ (A2)
Компонент №1	100 г ПФА-3	100 г ПФА-3
Компонент №2	2,26 г $Al_2O_3$	1,63 г слюды
Компонент №3		0,98 г $Al_2O_3$
% масс. твердых тел	29,6%	31,8%
Условия процесса сушки распылением		
-Температура воздуха на входе, F (C)	850 (454)	850 (454)
-Температура воздуха на выходе, F (C)	320 (160)	250 (121)
-Поток воздуха $ф^3/мин$ ( $м^3/мин$ )	328(93)	74(2)
-Скорость распылителя, об/мин	7425	48000
Объемная плотность порошка		
Граммы/100 $см^3$	28	21

\*Пример 9: APV модель 69, пример 10: APV Lab Dryer Type PSD-52

Таблица 5

Уплотнение/сжатие смешанного порошка, полученного сушкой  
распылением

Порошок -Смеси	Пример 9 ПФА-3 + 7% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A1)	Пример 10 ПФА-3 + 5% слюды + 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A2)
Условия процесса сжатия/ уплотнения		
-Давление валков ф/д <sup>2</sup> (МПа)	650 (4,5)	---
-Вакуумное давление при деаэрации, в мм рт. ст. при комнатной температуре	15	---
-Размер сита, мил	187	---
Объемная плотность гранул		
Граммы/100 см <sup>3</sup>	99	---

Таблица 6

Измельчение уплотненного материала с получением частиц  
смешанного порошка

Гранулы -Смеси	Пример 9 ПФА-3 + 7% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A1)	Пример 10 ПФА-3 + 5% слюды + 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A2)
Условия процесса измельчения		
-скорость Air Classifier Machine об/мин	2000*	---
Конечный продукт	73	---
Объемная плотность порошка, граммы/100 см <sup>3</sup>		
Средний размер частиц, микронметры	28	---

\*ACM2

Таблица 7  
Термогравиметрический анализ смешанных порошков

	Пример 9 ПФА-3 + 7% $\text{Al}_2\text{O}_3$ (A1)	Сухая смесь ПФА-3 + 10% $\text{Al}_2\text{O}_3$ (A1)	Пример 10 ПФА-3 + 5% слюды + 3% $\text{Al}_2\text{O}_3$ (A2) %масс.	Сухая смесь ПФА-3 + 5% слюды + 3% $\text{Al}_2\text{O}_3$ (A2) %масс.
Объемный образец	6,843%	10,24%	6,0%	6,0%
Образец на панели	6,561%	2,004%	6,3%	4,0%
Образец на полу	6,345%	5,081%	6,2%	2,0%
Разделение водой	Нет	Да	Нет	Да

RU 2223994 C2

RU 2223994 C2



Таблица 8

Действие термической обработки на объемную плотность

	Пример 12	Пример 13
	ПФА-2	ПФА-2
Гранулы до термической обработки -Объемная плотность, грамм/см <sup>3</sup>	98	98
Условия термической обработки -Температура, °F (C) -Длительность, часы	Нет Нет	500(260) 5
Гранулы после термической обработки -Объемная плотность, грамм/см <sup>3</sup>	98	100
Параметры измельчения -скорость Air Classifier Machine об/мин	750	800
Конечный порошок Объемная плотность порошка, грамм/см <sup>3</sup>	63	74
Средний размер частиц, микрометры	23	37

RU 2223994 C2

RU 2223994 C2

Таблица 9

Сушка распылением на основе растворителя

	Пример 14	Пример 15
	белый	голубой
	грунтовочный слой	грунтовочный слой
Композиция дисперсии		
-N-метилпирролидон, %масс.	80,00	78,00
-ПФА-1 фторуглеродный полимер, %масс. (%твердых тел)	19,00	18,30
-Полизфирсульфон, %масс.	1,00	-
-Алюмосульфосиликат натрия, %масс.	-	2,06
-Деминерализованная вода, %масс.	-	0,70
-Амидимидный полимер, %масс.	-	0,64
Условия процесса сушки распылением		
-Температура азота на входе F (C)	372(189)	331(166)
-Температура азота на выходе F (C)	279(147)	271(133)
-Поток азота, ф <sup>3</sup> /мин (м <sup>3</sup> /мин)	500(14)	500(14)
-Температура после конденсатора, F (C)	75(23)	77(25)
-Температура загружаемого продукта, F (C)	61(16)	59(15)
-Скорость вращения распылителя, об/мин	25000	25000
Конечный продукт		
-Объемная плотность порошка грунтовочного слоя, грамм/100 см <sup>3</sup>	40	38
Средний размер частиц, микронметры	31	16
Цвет порошка грунтовочного слоя	белый	голубой

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2

RU 2 2 2 3 9 9 4 C 2